

EM 44049

(AN)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭60-24060

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和60年(1985)6月11日  
 C 03 C 13/04 6674-4G  
 // C 03 C 3/07 6674-4G  
 3/102 6674-4G  
 G 02 B 6/04 Z-7036-2H 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 内視鏡用光学繊維の芯ガラス

⑯ 特 願 昭55-182443

⑰ 公 開 昭57-106538

⑱ 出 願 昭55(1980)12月23日

⑲ 昭57(1982)7月2日

⑳ 発 明 者 原 田 勇 朋 大宮市植竹町1丁目324番地 富士写真光機株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 桑 山 重 男 大宮市植竹町1丁目324番地 富士写真光機株式会社内  
 ㉒ 出 願 人 富士写真光機株式会社 大宮市植竹町1丁目324番地  
 ㉓ 審 査 官 吉 田 敏 明

1

## ⑳ 特許請求の範囲

1 重量比にて下記の組成よりなることを特徴とする内視鏡用光学繊維の芯ガラス。

$$35.0\% < \text{SiO}_2 < 47.0\%$$

$$1.0\% < \text{BaO} < 21.5\%$$

$$1.0\% < \text{PbO} < 21.5\%$$

$$7.0\% < \text{ZnO} < 30.0\%$$

$$8.0\% < (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O})$$

$$\text{—または二以上の合計—} < 13.9\%$$

$$0\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 5.0\%$$

$$0\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 5.0\%$$

$$0\% \leq \text{SrO} < 10.0\%$$

## 発明の詳細な説明

本発明は内視鏡用光学繊維の芯ガラスの改良に関するものである。

光学繊維束がイメージ・ガイドとして使用される場合には、その光学繊維束はその端部が一对一に対応して配列されている必要がある。とりわけイメージ・ガイド用光学繊維束が内視鏡などとして使用される場合には、上記光学繊維束はその両端において互いに固着され、その中間部分は可撓性であることが要求されることが多い。更に上記各光学繊維の着色はできるだけ少くしかも均一であることが必要である。各光学繊維の着色が非常に少い場合であつても各光学繊維間に着色の不均一が存在すると内視鏡の視野に色むらを生じ不良となる。

本発明は上記各光学繊維の不均一を少くして内

2

視鏡用光学繊維束の得率を向上させるために必要な芯ガラスに関するものである。ところで従来上記のような固着された端部及び可撓性のある中間部を有する光学繊維束は次のような方法で製造されている。例えば2重白金坩堝に内側の白金坩堝に屈折率の比較的高い芯ガラスを、外側の白金坩堝に屈折率の比較的低い被覆ガラスを夫々入れ、該2重白金坩堝を適当な温度(例えば約1000°C)に加熱し、白金坩堝の底部孔から両ガラスを引き、芯ガラスに被覆ガラスを被覆し、得られた光学繊維を一系列のループ状に隙間なく巻きとり、該ループの一回所を接着剤で固着し、その上に前回と同様にして一系列にループ状に隙間なく巻き、前に形成したループの固着部において接着剤で固着し、該操作を繰返して所望の厚さのループ状光学繊維束を得、該ループ状光学繊維束の固着部のほぼ中央を光学繊維の長さに対して直角に切断しついで、この二つの切断面を研磨して可撓性を有するイメージ・ガイド用光学繊維束が作られる。この方法においては芯ガラスとしてフリントガラス(重量組成:  $\text{SiO}_2 = 44.3\%$ 、 $\text{PbO} = 45.7\%$ 、 $\text{K}_2\text{O} = 6.3\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 3.1\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 0.2\%$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3 = 0.3\%$ 、比重 = 3.61、 $n_d = 1.6200$ 、 $V_d = 36.3$ 、転位点 = 442°C、屈曲点 = 482°C、膨脹係数  $97 \times 10^{-6} (\text{cm/cm}^\circ\text{C})$ ) を用い、被覆ガラスとしてクラウンガラス(重量組成:  $\text{SiO}_2 = 65.6\%$ 、 $\text{CaO} = 5.0\%$ 、 $\text{MgO} = 3.8\%$ 、 $\text{K}_2\text{O} = 1.5\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 16.1\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.3\%$ 、 $\text{BaO} = 2.3\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 2.2\%$ 、

BEST AVAILABLE COPY

3

$As_2O_3 = 0.4\%$ 、比重 = 2.55、 $nd = 1.5212$ 、 $V_d = 59.6$ 、転位点 =  $528^\circ C$ 、屈曲点 =  $570^\circ C$ 、膨脹係数  $98 \times 10^{-7} (cm/cm^\circ C)$  が使用されている。前述のように芯ガラスとしてPbOの多いフリントガラスが白金坩堝で溶解されると白金が僅かであるがガラス中にとけてガラスを着色する。この着色の程度は非常に不規則で、ある時は大で、ある時は小となる。しかも出来た光学繊維を1本1本検査しても殆んど差を発見することができないが光学繊維束として組み上げたときに色むらとして不合格になる。本発明は上記のような欠点を解消するために芯ガラスのPbOをZnOやBaOなどに置換してPbOによる着色の欠点を少くし、PbOの減少による屈折率の低下を防止し、更にPbOの減少による加工性の悪化を軽減し、高得率の内視鏡用光学繊維の芯ガラスを提供するものである。更に可撓性を有する光学繊維束を内視鏡などとして用いる場合内視鏡を体内に挿入し体外から観察箇所をX線で照射することがしばしば行われる。この場合PbOの含有量の大きな芯ガラスの場合はPbOの含有量の小さな芯ガラスに比して非常に着色しやすく比較的短期間に使用不可能となる。本発明のもう一つの目的は上記のような欠点を解消するため芯ガラスのPbOをBaOなどに置換してPbOの含有量を少くし、X線照射により着色し難い、比較的長期間使用可能な（例えば寿命が約20%長くなる）内視鏡用光学繊維束の芯ガラスを提供するものである。又可撓性を有する光学繊維束を内視鏡などのライト・ガイドとして用いる場合、光源として高輝度キセノンランプが用いられ、このキセノンランプからの放射光線を光学繊維束の端面により多く集光させ光学繊維束を通して被写体をできるだけ明るく照明する必要がある。最近では光学繊維束の径をできるだけ小にしてしかもできるだけ明るく照明することが要求されて来ている。このため光源が更に高輝度となり、受光する光学繊維束の端面の温度が高温（例えば $500 \sim 600^\circ C$ ）になり、長時間使用中に光学繊維束の端面が変形、又は失透を生じ明るさが減少する。本発明のもう一つの目的は上記のような欠点を解消するため、40 芯ガラスのPbOをBaOなどに置換してPbOの含有量を少くし、耐熱温度を例えば約 $100^\circ C$ 高くして、光学繊維束の端面の変形、失透が少く、長時間使用可能な内視鏡用光学繊維束の芯ガラスを提

4

供するものである。PbOの含有量をゼロにして光学繊維の透過率を改良することに関しては既に特開昭53-60240、特開昭54-87236に開示されているが、PbOの含有量をゼロとし、CaOを必須成分とした場合温度に対する粘度の変化が大となり、加工性が悪くなり、内視鏡用光学繊維のように径が小さくて寸法精度の厳しい光学繊維を作ることには非常に難しい。

本発明は重量比にて下記の組成よりなることを特徴とする内視鏡における光学繊維用芯ガラスに関するものである。

$35.0\% < SiO_2 < 47.0\%$

$1.0\% < BaO < 21.5\%$

$1.0\% < PbO < 21.5\%$

$7.0\% < ZnO < 30.0\%$

$8.0 < (Na_2O, K_2O, Li_2O)$

—または二以上の合計—  $< 13.9\%$

$SiO_2$ は35.0%以下の場合耐水性、耐酸性が悪くなって実際に使用不可能となる。 $SiO_2$ が47.0%以上の場合屈折率 $nd$ が小となりすぎる。内視鏡用光学繊維の芯ガラスとしては開口数の関係から少くとも屈折率 $nd$ は1.55以上を必要とする。BaOが1.0%以下の場合には屈折率 $nd$ が小となりすぎる。BaOが21.5%以上の場合温度に対する粘度の変化が大となりすぎる。

PbOが1.0%以下の場合、屈折率 $nd$ が小となり、加工性が悪くなる。PbOが21.5%以上の場合着色のむらを生じやすい。又X線照射により着色しやすい、又光学繊維束の端面の耐熱温度が低下する。ZnOが7.0%以下の場合屈折率 $nd$ が小となりすぎる。ZnOが30.0%以上の場合失透傾向が大となる。

$Na_2O, K_2O, Li_2O$ の一つまたは二つ以上の合計が8.0%以下の場合熱膨脹係数が小となりすぎる。 $Na_2O, K_2O, Li_2O$ の一つ又は二つ以上の合計が13.9%以上の場合熱膨脹係数が大となりすぎ、またガラスの耐風化性が低下する。また $(BaO + PbO + ZnO)$ が28.0%以下になると屈折率 $nd$ が小となりすぎて望ましくない。この他必要に応じてBaOの一部または大部分をSrOにて置換してもよい。

$Al_2O_3, B_2O_3$ などは約5.0%程度ならば本発明の特徴を損うことなく添加することができる。また清澄剤として $As_2O_3, Sb_2O_3$ などを少量添加す

BEST AVAILABLE COPY

る。

第1表、第2表は本発明の実施例を示す。表中の転位点は粘度が約 $10^{12}$ ポイズにおける温度、屈折点は粘度が約 $10^{12}$ ポイズにおける温度、耐水性および耐酸性（粉末法）は試料を粒度 $420\sim 590\mu$ に粉碎し、メチルアルコールで洗浄した後乾燥させる。そしてこの粉末試料の比重グラムを溶出用白金筥に入れる。次にこれを試験溶液が入った、石英ガラス製丸底フラスコに入れ、沸騰水浴中で60分間処理したあと乾燥し、乾燥後の試料の重量減を%で示した値である。耐水性の場合は試験溶

液として蒸留水（ $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ ）を用い、耐酸性の場合は試験溶液として1/100N硝酸（ $\text{pH}=\text{約}2.2$ ）を使用して試験する。

以上述べた例は主として芯ガラスに比較的高い屈折率のガラスを用い、被覆ガラスに比較的低い屈折率のガラスを用いた二重光学繊維束であるが、二重光学繊維の最外側に化学薬品に侵蝕されやすいガラス層を被覆した三重光学繊維束の芯ガラスについても全く同じ効果を奏するものである。

第 1 表

組成は重量%にて示す

	1	2	3	4	5	6	7
$\text{SiO}_2$	42.0	44.0	42.0	45.0	45.0	45.0	45.0
$\text{Li}_2\text{O}$	—	—	1.0	—	1.0	1.0	1.0
$\text{K}_2\text{O}$	3.8	—	3.0	3.0	—	—	—
$\text{Na}_2\text{O}$	8.0	9.0	7.0	6.0	9.0	9.0	9.0
$\text{PbO}$	19.0	19.0	19.0	19.0	13.0	6.0	2.0
$\text{BaO}$	17.0	17.0	12.0	17.0	17.0	17.0	17.0
$\text{ZnO}$	8.0	11.0	13.0	8.0	15.0	22.0	26.0
$\text{As}_2\text{O}_3$	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.3	0.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.0	—	3.0	—	—	—	—
$\text{SrO}$	—	—	—	—	—	—	—
$\text{B}_2\text{O}_3$	—	—	—	2.0	—	—	—
	100.7	100.7	100.7	100.7	100.3	100.3	100.3
比 重	3.48	3.57	3.47	3.49	3.47	3.43	3.39
屈 折 率	1.6069	1.6145	1.6128	1.6078	1.6157	1.6111	1.6040
V 値	43.9	43.3	43.6	44.9	48.3	47.6	49.8
転 位 点	481	484	463	508	469	500	514
屈 曲 点	521	531	500	540	514	539	553
膨脹係数 $\times 10^{-7} (\text{cm}/\text{cm}^\circ\text{C})$	1.07	1.02	1.02	1.04	1.02	9.8	9.2
耐水性%	0.01	0.03	0.03	0.04	0.02	0.05	0.04
耐酸性%	0.27	0.21	0.35	0.21	0.21	0.26	0.26

第 2 表

組成は重量%にて示す

	8	9	10	11	従来例
$\text{SiO}_2$	45.0	45.0	37.0	42.0	44.3
$\text{Li}_2\text{O}$	—	—	—	1.0	—
$\text{K}_2\text{O}$	11.0	3.0	3.0	3.0	6.3

(4)

特公 昭 60-24060

7

8

Na <sub>2</sub> O	—	8.0	8.0	7.0	3.1
PbO	19.0	19.0	19.0	19.0	45.7
BaO	17.0	10.0	17.0	5.0	—
ZnO	8.0	8.0	13.0	13.0	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	3.0	3.0	0.2
SrO	—	7.0	—	7.0	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
	100.7	100.7	100.7	100.7	99.9
比 重	3.43	3.45	3.63	3.44	3.61
屈 折 率	1.5985	1.6057	1.6245	1.6121	1.6200
V 值	44.6	44.1	41.9	43.6	36.3
転 位 点	566	497	481	491	442
屈 曲 点	621	543	511	528	482
膨 脹 係 数 ×10 <sup>-7</sup> (cm/cm°C)	91	107	112	101	97
耐 水 性 %	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02
耐 酸 性 %	0.16	0.16	0.44	0.35	0.15

BEST AVAILABLE COPY